

Europäische Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 016 728 A2**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
05.07.2000 Bulletin 2000/27

(51) Int Cl.7: **C12P 19/22, C12P 19/14,
C12P 19/20, C12P 7/18**

(21) Numéro de dépôt: **99403287.8**

(22) Date de dépôt: **27.12.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeur: **Caboche, Jean-Jacques**
62131 Drouvin Le Marais (FR)

(74) Mandataire: **Touati, Catherine**
Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(30) Priorité: **29.12.1998 FR 9816539**

(71) Demandeur: **Roquette Frères**
62136 Lestrem (FR)

(54) **Procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose, comprenant les étapes successives consistant à : (a) effectuer une liquéfaction d'un lait d'amidon ; (b) effectuer une saccharification du lait d'amidon liquéfié en présence d'une β -amylase et d'au moins une enzyme débranchante choisie dans le

groupe constitué par les pullulanases et les isoamylases ; (c) effectuer un tamisage moléculaire du lait d'amidon liquéfié et saccharifié de manière à recueillir une fraction enrichie en maltose et une fraction enrichie en glucose ; (d) mettre en contact ladite fraction enrichie en maltose avec une α -amylase maltogénique en vue de l'obtention d'un sirop riche en maltose.

EP 1 016 728 A2

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose. Elle concerne aussi l'utilisation d'un sirop riche en maltose obtenu par le procédé conforme à la présente invention pour la fabrication d'un sirop riche en maltitol. Elle concerne encore l'utilisation d'un sirop riche en maltose obtenu par le procédé conforme à la présente invention pour la fabrication de maltitol cristallisé.

[0002] On connaît déjà des procédés permettant d'obtenir des sirops riches en maltose. Parmi ces procédés, on peut notamment citer celui décrit par HODGE et Coll. dans "Cereal Chemistry" n° 25, pages 19-30, janvier 1948, et qui comprend une étape de précipitation des dextrines limitées par des solutions alcooliques et celui décrit par WOLFROM et THOMPSON dans "Methods in carbohydrate chemistry", 1962, pages 334-335.

[0003] D'autres procédés de fabrication de sirops riches en maltose ont encore été proposés comprenant une étape d'adsorption sur charbon des dextrines (US-A-4.194.623), une étape de chromatographie sur zéolithes ou résines cationiques ou anioniques (FR-A-2.510.581), une étape d'ultrafiltration des sirops de maltose (US-A-4.429.122), l'utilisation combinée de plusieurs enzymes différentes, à savoir une α -amylase, une β -amylase et une isoamylase ou une pullulanase (FR-A-2.012.831).

[0004] Cette dernière technique présente, par rapport aux précédentes, de nombreux avantages. Elle souffre néanmoins de certains inconvénients, dont notamment celui résidant dans le fait que les saccharifications doivent être effectuées à des teneurs en matières sèches très basses, de l'ordre de 20 g/l, pour obtenir une efficacité d'hydrolyse maximum des enzymes.

[0005] Le document FR-A-2.000.580 décrit un procédé de préparation d'un sirop à teneur élevée en maltitol par hydrogénation d'un sirop à teneur élevée en maltose qui est obtenu par liquéfaction d'un lait d'amidon à faible teneur en matières sèches jusqu'à un dextrose-équivalent inférieur à 2, le produit ainsi obtenu étant saccharifié sous l'action d'enzymes spécifiques.

[0006] Ce procédé est coûteux, d'un rendement médiocre et donne lieu à des problèmes de contamination bactérienne et à des phénomènes de rétrogradation de l'amylose. En outre, le sirop obtenu contient des proportions de polymères de degré de polymérisation (DP, dans la suite de la description) supérieur ou égal à 4, qui sont gênantes.

[0007] Plus récemment, le document US-A-5.141.859 a proposé un procédé de fabrication d'un sirop à teneur élevée en maltose, mettant en oeuvre deux étapes successives de saccharification. Ce document préconise en effet un procédé comprenant une première étape de saccharification en présence d'une β -amylase et une étape subséquente de saccharification en présence d'une α -amylase maltogénique. Selon ce do-

cument, l' α -amylase maltogénique est utilisée, après la première étape de saccharification à la β -amylase, pour hydrolyser les oligosaccharides (de DP3 à DP7) et essentiellement le maltotriose (trisaccharide), en maltose et glucose.

[0008] Si l'utilisation d' α -amylase maltogénique permet effectivement et avantageusement d'abaisser la proportion en maltotriose par hydrolyse de ce dernier en maltose et glucose, elle présente néanmoins l'inconvénient majeur de générer des quantités importantes de glucose, et éventuellement de sorbitol en cas d'hydrogénation des hydrolysats. En effet, au glucose résiduel obtenu après saccharification du lait d'amidon liquéfié vient s'ajouter une proportion importante de glucose issu de l'hydrolyse du maltotriose par l' α -amylase maltogénique.

[0009] Ces quantités importantes de glucose, donc de sorbitol après hydrogénation, rendent la cristallisation du maltitol plus difficile et conduisent à une baisse de la richesse des cristaux, rendant ceux-ci mal adaptés à certaines applications comme par exemple la fabrication de chocolat.

[0010] En outre, la persistance de glucose ou de sorbitol libres dans les sirops de maltose ou de maltitol occasionnent d'autres inconvénients tels qu'un abaissement de la viscosité et de l'humidité relative d'équilibre des produits dans lesquels ils sont incorporés en tant que succédanés du sucre.

[0011] Consciente qu'il existe un intérêt croissant pour les produits à très haute teneur en maltose, la Société Demanderesse a conduit de nombreuses recherches dans le but de mettre au point un procédé économique et extrêmement fiable permettant d'obtenir de tels produits.

[0012] D'une manière extrêmement simple et particulièrement efficace au regard de tout ce qui a été proposé à ce jour, la Société Demanderesse a constaté que des sirops à très haute teneur en maltose pouvaient être fabriqués en effectuant un tamisage moléculaire d'un lait d'amidon liquéfié et saccharifié de manière à recueillir une fraction enrichie en maltose et une fraction enrichie en glucose puis en mettant en contact ladite fraction enrichie en maltose avec une α -amylase maltogénique.

[0013] L'invention propose donc un procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose, comprenant les étapes successives consistant à :

- (a) effectuer une liquéfaction d'un lait d'amidon ;
- (b) effectuer une saccharification du lait d'amidon liquéfié en présence d'une β -amylase et d'au moins une enzyme débranchante choisie dans le groupe constitué par les pullulanases et les isoamylases ;
- (c) effectuer un tamisage moléculaire du lait d'amidon liquéfié et saccharifié de manière à recueillir une fraction enrichie en maltose et une fraction enrichie en glucose ;
- (d) mettre en contact ladite fraction enrichie en maltose avec une α -amylase maltogénique en vue de

l'obtention d'un sirop riche en maltose.

[0014] L'invention propose également un procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose, comprenant les étapes successives consistant à :

- (a) effectuer une liquéfaction d'un lait d'amidon ;
- (b) effectuer une saccharification du lait d'amidon liquéfié en présence d'une β -amylase ;
- (c) effectuer un tamisage moléculaire du lait d'amidon liquéfié et saccharifié de manière à recueillir une fraction enrichie en maltose et une fraction enrichie en glucose ;
- (d) mettre en contact ladite fraction enrichie en maltose avec une α -amylase maltogénique et au moins une enzyme débranchante choisie dans le groupe constitué par les pullulanases et les isoamylases en vue de l'obtention d'un sirop riche en maltose.

[0015] Le procédé de fabrication d'un sirop de maltose objet de la présente invention, repose en fait sur un constat simple, négligé jusqu'alors, selon lequel l'action d'une enzyme spécifique sur un substrat déterminé n'est efficace que si les caractéristiques du substrat, en tant que telles, permettent effectivement son action.

[0016] Dans le cas présent, une action efficace de l' α -amylase maltogénique ne peut être obtenue qu'à partir d'un lait d'amidon liquéfié et saccharifié ayant une composition particulière, présentant en particulier un spectre glucidique bimodal, à savoir présentant à côté d'une haute teneur en maltose et sensiblement élevée en oligosaccharides, une teneur élevée en glucose.

[0017] On cherche donc, dans la présente invention, à ce que les impuretés se présentent sous la forme de glucose plutôt que sous forme d'oligosaccharides, et en particulier de maltotriose, de masse moléculaire proche du maltose.

[0018] Le spectre glucidique bimodal particulier du lait d'amidon liquéfié et saccharifié est obtenu, conformément au procédé de l'invention, en effectuant sur ce dernier une étape de tamisage moléculaire.

[0019] La première étape du procédé conforme à l'invention est en soi connue. Elle consiste à liquéfier un lait d'amidon dont l'origine botanique peut être quelconque : il peut provenir du blé, du maïs ou de la pomme de terre par exemple.

[0020] Ce lait d'amidon ou de fécule est additionné d'acide dans le cas d'une liquéfaction dite acide, ou d'une α -amylase dans le cas d'une liquéfaction enzymatique.

[0021] Dans le procédé conforme à l'invention, on préfère effectuer une hydrolyse ménagée du lait d'amidon de façon à obtenir un lait d'amidon liquéfié à faible taux de transformation. Ainsi, les conditions de température, de pH, de taux d'enzyme et de calcium, connues de l'homme du métier, sont déterminées de manière telle qu'elles permettent d'obtenir un DE (Dextrose Equivalent) inférieur à 10, de préférence inférieur à 6, et plus

particulièrement inférieur à 4. De préférence, l'étape de liquéfaction est conduite en deux sous-étapes, la première consistant à chauffer, pendant quelques minutes et à une température comprise entre 105 et 108°C, le lait d'amidon en présence d'une α -amylase (type TERMAMYL[®] 120L commercialisée par la société NOVO) et d'un activateur à base de calcium, la seconde consistant à chauffer le lait d'amidon ainsi traité à une température comprise entre 95 et 100°C pendant une à deux heures.

[0022] Une fois l'étape de liquéfaction terminée, dans les conditions de teneur en matières sèches, de pH, de taux d'enzyme et de calcium bien connues de l'homme du métier, on procède à l'inhibition de l' α -amylase. Cette inhibition de l' α -amylase peut se faire de préférence par voie thermique, en procédant en sortie de liquéfaction à un choc thermique de quelques secondes à une température supérieure ou égale à 130°C.

[0023] On effectue ensuite la saccharification du lait d'amidon liquéfié au moyen d'une β -amylase telle que celle commercialisée par la société GENENCOR sous la dénomination SPEZYME[®] BBA 1500.

[0024] Lors de cette étape, il convient d'associer à la β -amylase une enzyme hydrolysant spécifiquement les liaisons α -1,6 de l'amidon. Cet ajout d'une enzyme débranchante permet d'une part d'accélérer les réactions d'hydrolyse sans simultanément accélérer les réactions de réversion et, d'autre part, de réduire la quantité d'oligosaccharides hautement branchés résistant normalement à l'action des enzymes maltogéniques.

[0025] Cet ajout d'enzyme débranchante peut se faire au moment de l'ajout de la β -amylase ou au moment de l'ajout de l' α -amylase maltogénique.

[0026] Selon l'invention, l'enzyme débranchante est choisie dans le groupe constitué par les pullulanases et les isoamylases. La pullulanase est, par exemple, celle commercialisée par la société ABM sous la dénomination PULLUZYME[®] 750L. L'isoamylase est, par exemple, celle commercialisée par la société HAYASHIBARA.

[0027] Avantagusement, le procédé conforme à l'invention est mis en oeuvre en présence d'isoamylase pour laquelle la Société Demanderesse a constaté qu'elle permettait d'obtenir un sirop de maltose présentant une teneur en maltose plus élevée qu'en utilisant une pullulanase.

[0028] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'étape de saccharification peut être conduite également totalement ou partiellement en présence d' α -amylase fongique en utilisant, par exemple, la SPEZYME[®] DBA 1500 (commercialisée par la société GENENCOR) en lieu et place de la SPEZYME[®] BBA 1500 (commercialisée par la même société).

[0029] En fin de saccharification, il est possible d'ajouter un peu d' α -amylase, ce qui améliore généralement les étapes subséquentes de filtration. Les quantités et les conditions d'action des différentes enzymes mises en oeuvre dans les étapes de liquéfaction et de

saccharification du lait d'amidon sont généralement celles qui sont recommandées pour l'hydrolyse de l'amidon et sont bien connues de l'homme du métier.

[0030] On effectue la saccharification à la β -amylase associée éventuellement à l'enzyme débranchante jusqu'à ce que l'hydrolysate de maltose contienne au moins 75 % en poids de maltose et, de préférence, environ 80 % en poids de maltose. Elle dure au moins 24 heures.

[0031] L'hydrolysate ainsi saccharifié est ensuite filtré sur filtre à précouche ou par microfiltration sur membranes, puis déminéralisé et concentré.

[0032] A ce stade du procédé conforme à l'invention, on effectue un tamisage moléculaire du lait d'amidon liquéfié et saccharifié de manière à recueillir une fraction enrichie en maltose et une fraction enrichie en glucose. A la suite de quoi, on met en contact la fraction enrichie en maltose avec une α -amylase maltogénique. Cette dernière est avantageusement celle commercialisée par la société NOVO, sous les noms Maltogénase® 4000L et NOVAMYL®.

[0033] L'étape de tamisage moléculaire mise en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention peut consister, par exemple, en une étape de séparation chromatographique ou en une étape de séparation sur membranes.

[0034] L'étape de fractionnement chromatographique est effectuée de manière connue en soi, de façon discontinue ou continue (lit mobile simulé), sur des adsorbants du type résines cationiques, ou sur des zéolithes fortement acides, chargées préférentiellement à l'aide d'ions alcalins ou alcalino-terreux tels que le calcium ou le magnésium mais plus préférentiellement à l'aide d'ions sodium.

[0035] En lieu et place de l'étape de séparation chromatographique, il est possible, dans le procédé conforme à l'invention, de mettre en oeuvre une étape de séparation par nanofiltration sur membranes. Des membranes de différents diamètres de pores sont fabriquées à partir de nombreux polymères et copolymères du type polysulfones, polyamides, polyacrylonitrates, polycarbonates, polyfuranes, etc.

[0036] Des exemples de l'utilisation de telles membranes sont décrits notamment dans les documents US-A-4.511.654, US-A-4.429.122 et WO-A-95/10627.

[0037] Selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, la partie non maltose issue des membranes ou de la chromatographie, comportant la fraction enrichie en glucose, est recyclée en amont de l'étape de saccharification.

[0038] Grâce au procédé conforme à l'invention qui tire profit des bénéfices obtenus à la fois des étapes d'hydrolyse mises en oeuvre et de l'étape de tamisage moléculaire, il est possible d'obtenir, avec des rendements supérieurs à 90 %, un hydrolysate d'amidon dont la teneur en maltose est supérieure à 95 %, et même supérieure à 98 % lorsqu'une isoamylase est mise en oeuvre dans les étapes d'hydrolyse.

[0039] A ce stade du procédé conforme à l'invention,

il est éventuellement possible d'effectuer sur l'hydrolysate (ou sirop de maltose) une cristallisation du maltose ou une hydrogénation catalytique.

[0040] L'hydrogénation d'un tel hydrolysate s'effectue conformément aux règles de l'art qui conduisent par exemple à la production de sorbitol à partir du glucose.

[0041] On peut utiliser pour cette étape aussi bien des catalyseurs à base de ruthénium que des catalyseurs au nickel de RANEY. On préfère cependant utiliser des catalyseurs au nickel de RANEY qui sont moins onéreux.

[0042] Dans la pratique, on utilise de 1 à 10 % en poids de catalyseur par rapport à la matière sèche de l'hydrolysate soumis à l'hydrogénation. L'hydrogénation s'effectue de préférence sur un hydrolysate dont la matière sèche est comprise entre 15 et 50 %, dans la pratique voisine de 30 à 45 %, sous une pression d'hydrogène comprise entre 20 et 200 bars. Elle peut être effectuée de manière continue ou discontinue.

[0043] Lorsque l'on opère de manière discontinue, la pression d'hydrogène utilisée est généralement comprise entre 30 et 60 bars et la température à laquelle se déroule l'hydrogénation est comprise entre 100 et 150°C. On veille aussi à maintenir le pH du milieu d'hydrogénation par l'addition de soude ou de carbonate de soude par exemple, mais sans dépasser un pH de 9,0. Cette manière de faire permet d'éviter l'apparition de produits de cracking ou d'isomérisation.

[0044] On arrête la réaction lorsque la teneur du milieu réactionnel en sucres réducteurs est devenue inférieure à 1 %, de préférence encore inférieure à 0,5 % et plus particulièrement inférieure à 0,1 %.

[0045] Après refroidissement du milieu réactionnel, on élimine le catalyseur par filtration et on déminéralise le sirop de maltitol ainsi obtenu sur des résines cationiques et anioniques. A ce stade, les sirops contiennent au moins 93 % de maltitol.

[0046] Le sirop de maltitol obtenu à l'étape d'hydrogénation précédente peut alors subir une étape de cristallisation de manière à obtenir du maltitol cristallisé.

[0047] Selon un mode de réalisation préféré conforme à l'invention, on met en oeuvre sur le sirop de maltitol obtenu à l'étape d'hydrogénation précédente, la succession des étapes suivantes consistant à :

- concentrer le sirop de maltitol ;
- cristalliser et séparer les cristaux de maltitol formés ;
- effectuer sur les eaux-mères de cristallisation un tamisage moléculaire et, en particulier, un fractionnement chromatographique de manière à obtenir une fraction enrichie en maltitol et une fraction appauvrie en maltitol ;
- recycler la fraction enrichie en maltitol en amont de l'étape de cristallisation ;
- effectuer éventuellement sur la fraction appauvrie en maltitol, une hydrolyse acide et/ou une hydrolyse enzymatique au moyen par exemple d'une amylo-

- glucosidase immobilisée ou non ;
- effectuer éventuellement une hydrogénation de la dite fraction appauvrie en maltitol et hydrolysée en vue d'obtenir un sirop de sorbitol.

[0048] De manière surprenante et inattendue, l'utilisation selon l'invention de sirop riche en maltose pour la fabrication de maltitol cristallisé permet de diminuer de façon très importante (jusqu'à 80% par rapport à un procédé conventionnel) les quantités d'eaux-mères (i.e. la fraction appauvrie en maltitol) générées lors de l'étape de tamisage moléculaire en aval de l'étape de cristallisation.

[0049] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront clairement à la lecture des exemples qui suivent. Ils ne sont toutefois donnés ici qu'à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLE 1

[0050] Un lait d'amidon, à une matière sèche de 31 %, est liquéfié de manière classique à l'aide de 0,2 % de TERMAMYL® 120L (α -amylase commercialisée par la société NOVO) à un pH de 5,7 à 6,5 jusqu'à un DE légèrement inférieur à 4.

[0051] On chauffe ensuite le milieu réactionnel pendant quelques secondes à 140°C de manière à inhiber l' α -amylase, puis on ajuste le pH entre 5 et 5,5 et la température à 55°C.

[0052] La saccharification est conduite à une matière sèche de 25 %, ou légèrement inférieure, en présence de pullulanase (PULLUZYME® 750L commercialisée par la société ABM) et de β -amylase (SPEZYME® BBA commercialisée par la société GENENCOR) à des doses respectives de 0,1 % et 0,05 % sur matière sèche.

[0053] La saccharification, qui dure environ 48 heures, donne un hydrolysat montrant la composition suivante, DP1 : 1,4 %, DP2 : 82,4 %, DP3 : 13,2 %, DP4 et plus : 2,6 %.

[0054] L'hydrolysat subit ensuite une purification classique par filtration, décoloration et déminéralisation puis est concentré à environ 20 % de matière sèche et ajusté à pH 5,5.

[0055] On procède à une étape de chromatographie continue de l'hydrolysat de maltose ainsi obtenu de la manière suivante.

[0056] Quatre colonnes d'un litre de résine PCR 732 sodique thermostatées à 75°C sont assemblées en série et alimentées en continu avec l'hydrolysat de maltose amené à une matière sèche de 60 % en poids, à un débit de 110 ml/h.

[0057] En sortie de colonne on récupère les fractions enrichies en maltose de composition suivante : DP1 : 1,5 %, DP2 : 94 %, DP3 : 4,5 %.

[0058] Le rendement chromatographique en maltose est de 91,5 %.

[0059] Ces fractions sont concentrées à environ 20% de matière sèche et ajusté à pH 5, 5 puis sont mises en

contact avec une α -amylase maltogénique (Maltogénase® 4000L commercialisée par la société NOVO) à une dose de 0,3% sur matière sèche. La composition du sirop de maltose obtenu est la suivante : DP1 : 4 %, DP2 : 95,5 %, DP3 : 0,5 %.

EXEMPLE 2

[0060] Le sirop de maltose obtenu dans l'exemple 1 ci-dessus est soumis à une étape de cristallisation du maltose de la manière suivante. On prépare une solution de maltose d'une matière sèche de 75 % en poids à une température de 75°C. On ensemence la solution de maltose avec 5 % en poids de germes de cristaux de maltose et refroidit la solution de 75°C à 40°C, à raison de 0,5°C par heure, en agitant la solution à 50 tours/min dans un cristalliseur à double paroi.

[0061] En fin de cristallisation, les cristaux sont séparés de la liqueur mère à l'aide d'une essoreuse centrifuge conventionnelle.

[0062] Le rendement de cristallisation est de 50 % en poids exprimé en poids de maltose cristallisé sur le poids de maltose de départ. La pureté en maltose des cristaux récupérés est de 97,5 % sur sec. La teneur en eau est de 5%.

EXEMPLE 3

[0063] Le sirop de maltose issu de l'exemple 1 est déminéralisé puis hydrogéné dans les conditions suivantes :

Matière sèche	40 %
Température	115°C
Dose de catalyseur	5 % P/P sec
Pression d'H ₂	50 bars

[0064] On arrête la réaction quand les sucres réducteurs sont inférieurs à 0,3 %. Le milieu est alors filtré, déminéralisé et concentré à 85 % de matière sèche ; sa composition est :

Sorbitol	5,5 %
Maltitol	94,0 %
Supérieurs hydrogénés	0,5 %

[0065] On procède alors à l'étape de cristallisation par refroidissement de 75 à 25°C, à raison de 0,5°C/heure sous agitation lente, avec amorçage de 6 % P/P sec de maltitol cristallisé de granulométrie comprise entre 200 et 250µm.

[0066] Après turbinage, les cristaux sont séchés et présentent une richesse de 99,7 % ; les eaux-mères sont ajustées à 60 % de matière sèche et chromatographiées.

[0067] Quatre colonnes d'un litre de résine PCR732,

sous forme calcium, thermostatées à 85°C sont assemblées en série et alimentées de façon continue à un débit de 120 ml/h. Le rendement en maltitol est de 90,7 % et la fraction noble (fraction riche en maltitol) présente la composition suivante : sorbitol 4,5 % ; maltitol 95 % ;

supérieurs hydrogénés : 0,5 %
[0068] La fraction appauvrie en maltitol, contenant 53,5 % de sorbitol, 42,5 % de maltitol et 4 % de supérieurs hydrogénés, est ensuite soumise à une étape d'hydrolyse acide.

[0069] L'hydrolyse de la fraction appauvrie est réalisée en continu, sur une résine échangeuse de cations, de type C145 de Purolite, sous forme H⁺ placée dans une colonne thermostatée à 115°C ; en alimentant la colonne à 1 bv/h avec la solution concentrée à 40 %, la composition suivante est obtenue : sorbitol : 70,5 % ; maltitol : 12,3 % ; supérieurs : 0,4 % ; glucose : 16,8 %.

[0070] Cette solution est ensuite déminéralisée et hydrogénée dans les conditions suivantes :

Matière sèche	40 %
Température	135°C
Dose de catalyseur	5 % P/Psec
Pression d'hydrogène	50 bars,

jusqu'à obtenir un taux de sucres réducteurs libres inférieur à 0,1 %.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose, comprenant les étapes successives consistant à :

- (a) effectuer une liquéfaction d'un lait d'amidon ;
- (b) effectuer une saccharification du lait d'amidon liquéfié en présence d'une β -amylase et d'au moins une enzyme débranchante choisie dans le groupe constitué par les pullulanases et les isoamylases ;
- (c) effectuer un tamisage moléculaire du lait d'amidon liquéfié et saccharifié de manière à recueillir une fraction enrichie en maltose et une fraction enrichie en glucose ;
- (d) mettre en contact ladite fraction enrichie en maltose avec une α -amylase maltogénique en vue de l'obtention d'un sirop riche en maltose.

2. Procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose, comprenant les étapes successives consistant à :

- (a) effectuer une liquéfaction d'un lait d'amidon ;
- (b) effectuer une saccharification du lait d'amidon liquéfié en présence d'une β -amylase ;
- (c) effectuer un tamisage moléculaire du lait

d'amidon liquéfié et saccharifié de manière à recueillir une fraction enrichie en maltose et une fraction enrichie en glucose ;

(d) mettre en contact ladite fraction enrichie en maltose avec une α -amylase maltogénique et au moins une enzyme débranchante choisie dans le groupe constitué par les pullulanases et les isoamylases en vue de l'obtention d'un sirop riche en maltose.

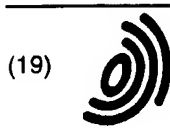
3. Procédé de fabrication de maltose cristallisé par cristallisation d'un sirop riche en maltose, caractérisé par le fait que le sirop riche en maltose est obtenu par la mise en oeuvre d'un procédé conforme à la revendication 1 ou 2.

4. Utilisation d'un sirop riche en maltose obtenu par la mise en oeuvre d'un procédé conforme à la revendication 1 ou 2 pour la fabrication d'un sirop riche en maltitol, par hydrogénation du sirop riche en maltose.

5. Utilisation d'un sirop riche en maltose obtenu par la mise en oeuvre d'un procédé conforme à la revendication 1 ou 2 pour la fabrication de maltitol cristallisé, par hydrogénation du sirop riche en maltose en sirop riche en maltitol, puis par cristallisation du sirop riche en maltitol.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle comprend les étapes consistant à :

- (a) cristalliser le sirop riche en maltitol ;
- (b) effectuer un tamisage moléculaire des eaux-mères de cristallisation de manière à recueillir une fraction enrichie en maltitol et une fraction appauvrie en maltitol ;
- (c) recycler ladite fraction riche en maltitol en amont de l'étape de cristallisation ;
- (d) effectuer une hydrolyse acide et/ou enzymatique de ladite fraction appauvrie en maltitol ;
- (e) effectuer une hydrogénation de ladite fraction appauvrie en maltitol et hydrolysée.



Europäische Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 016 728 A3**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(88) Date de publication A3:
14.03.2001 Bulletin 2001/11

(51) Int Cl.7: **C12P 19/22, C12P 19/14,
C12P 19/20, C12P 7/18**

(43) Date de publication A2:
05.07.2000 Bulletin 2000/27

(21) Numéro de dépôt: **99403287.8**

(22) Date de dépôt: **27.12.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeur: **Caboche, Jean-Jacques**
62131 Drouvin Le Marais (FR)

(74) Mandataire: **Touati, Catherine**
Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(30) Priorité: **29.12.1998 FR 9816539**

(71) Demandeur: **Roquette Frères**
62136 Lestrem (FR)

(54) Procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose, comprenant les étapes successives consistant à : (a) effectuer une liquéfaction d'un lait d'amidon ; (b) effectuer une saccharification du lait d'amidon liquéfié en présence d'une β -amylase et d'au moins une enzyme débranchante choisie dans le

groupe constitué par les pullulanases et les isoamylases ; (c) effectuer un tamisage moléculaire du lait d'amidon liquéfié et saccharifié de manière à recueillir une fraction enrichie en maltose et une fraction enrichie en glucose ; (d) mettre en contact ladite fraction enrichie en maltose avec une α -amylase maltogénique en vue de l'obtention d'un sirop riche en maltose.

EP 1 016 728 A3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 3287

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9019 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 90-144908 XP002114479 & JP 02 092296 A (TOWA KASEI KOGYO KK), 3 avril 1990 (1990-04-03) * abrégé *	1-6	C12P19/22 C12P19/14 C12P19/20 C12P7/18
D,A	FR 2 012 831 A (HAYASHIBARA CO) 27 mars 1970 (1970-03-27) * exemples 2,8 *	1-6	
X	US 4 846 139 A (DEVOS FRANCIS ET AL) 11 juillet 1989 (1989-07-11) * le document en entier *	4-6	
T	DOYLE E M ET AL: "Mechanisms of action of the maltogenic alpha amylase of Byssoschlamys fulva." ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY, vol. 22, no. 7, 15 mai 1998 (1998-05-15), pages 612-616, XP002114478 Dep. of Ind. Microbiol., Univ. Coll. Dublin, Belfield, Dublin, Republic of Ireland * le document en entier *	1,2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C12P C12N
P,X	EP 0 905 256 A (ROQUETTE FRERES) 31 mars 1999 (1999-03-31) * alinéa '0068! - alinéa '0071! *	4-6	
X	EP 0 816 373 A (TOWA CHEMICAL IND) 7 janvier 1998 (1998-01-07)	4,5	
A	* le document en entier *	6	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 janvier 2001	Examineur LEJEUNE, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 (03.92) (P04C02)



Office européen
des brevets

Numéro de la demande

EP 99 40 3287

REVENDEICATIONS DONNANT LIEU AU PAIEMENT DE TAXES

La présente demande de brevet européen comportait lors de son dépôt plus de dix revendications

- ☐ Une partie seulement des taxes de revendication ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les dix premières revendications ainsi que pour celles pour lesquelles les taxes de revendication ont été acquittées, à savoir les revendication(s):
- ☐ Aucune taxe de revendication n'ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les dix premières revendications.

ABSENCE D'UNITE D'INVENTION

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir:

voir feuille supplémentaire B

- ☒ Toutes les nouvelles taxes de recherche ayant été acquittées dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour toutes les revendications.
- ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, la division de la recherche n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
- ☐ Une partie seulement des nouvelles taxes de recherche ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties qui se rapportent aux inventions pour lesquelles les taxes de recherche ont été acquittées, à savoir les revendications:
- ☐ Aucune nouvelle taxe de recherche n'ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties de la demande de brevet européen qui se rapportent à l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications:



Office européen
des brevets

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande
EP 99 40 3287

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-3 (complet), 4-6 (partiellement)

Procédé de fabrication d'un sirop riche en maltose, comprenant une étape de mise en contact avec une alpha-amylase maltogénique après avoir effectué un tamisage moléculaire.

2. revendications: 4,5 (partiellement)

Procédé de fabrication d'un sirop riche en maltitol par hydrogénation d'un sirop riche en maltose.

3. revendication : 6 (partiellement)

Procédé de fabrication de maltitol cristallisé, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape de tamisage moléculaire des eaux-mères de cristallisation.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 3287

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-01-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2092296 A	03-04-1990	JP 2696534 B	14-01-1998
FR 2012831 A	27-03-1970	BE 735894 A	12-01-1970
		CA 959782 A	24-12-1974
		CH 515330 A	15-11-1971
		CH 540979 A	31-08-1973
		DE 1935760 A	05-03-1970
		GB 1283571 A	26-07-1972
		IT 1035016 B	20-10-1979
		NL 6910669 A	14-01-1970
US 4846139 A	11-07-1989	FR 2575179 A	27-06-1986
		AU 594316 B	08-03-1990
		AU 5154685 A	26-06-1986
		CA 1266645 A	13-03-1990
		DE 3575728 D	08-03-1990
		DK 593885 A, B,	21-06-1986
		EP 0189704 A	06-08-1986
		FI 855063 A, B,	21-06-1986
		JP 2011599 B	14-03-1990
		JP 61180797 A	13-08-1986
EP 0905256 A	31-03-1999	FR 2769023 A	02-04-1999
		AU 8704798 A	15-04-1999
		BR 9803973 A	28-03-2000
		CA 2248439 A	26-03-1999
		JP 11206325 A	03-08-1999
EP 0816373 A	07-01-1998	JP 10017589 A	20-01-1998
		AU 715823 B	10-02-2000
		AU 2834997 A	15-01-1998
		US 5932015 A	03-08-1999

EPO FORM 20460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82